⑪特許出願公開

◎ 公 開 特 許 公 報(A) 平2-99579

⑤Int. Cl. 5 識別記号 庁内整理番号
C 09 K 3/10 D 7043-4H
G 7043-4H
C 08 G 18/83 NGV 7602-4 J
C 08 L 75/04 NGD 7602-4 J
F 16 J 15/14 C 7369-3 J

②公開 平成2年(1990)4月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

Q発明の名称 水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

②特 願 平1-202265

20出 願 平1(1989)8月3日

優先権主張 201988年8月3日30米国(US) 30227,938

⑫発 明 者 ジャミル・バーダチ アメリカ合衆国ミシガン州、ノースヴイル、メドウヒル・

ドライブ・イースト 36434

⑪出 願 人 バスフ・コーポレイシ アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、ブロー

ョン ド・ストリート 1255

四代 理 人 弁理士 明石 昌毅

明知醬

1. 発明の名称

水分にて硬化可能な一刻式シーリング材組成物

2. 特許請求の範囲

ここに R は 1 ~ 6 炭素原子の低級アルキルであり、

R¹ は2価の炭化水素基、2価の炭化水素 エーテル基、2価の炭化水素アミノ基よりな る群より選択された2価の架橋基であり、

 $A \text{ ti } - S - D \text{ ti } - N \text{ R}^2 - (R^2 \text{ ti } \text{ ti$

の化学式を有するケイ案にて重合停止されたポリ ウレタン重合体と、

(b) 重量で100部の前記ポリウレタン重合体当り0.2~1.0部のアミノシランであって、

$$R^{6} - NH - (CH_{2})_{x} - S_{i}^{6} - R^{5}$$

xは1~3の整数であり、

 R^3 及び R^4 は同一乂は互いに異っていてよく、 $1\sim 4$ 炭素原子のアルキルより選択され、

R⁵ は 1 ~ 4 炭素原子のアルキル又は 1 ~ 4 炭素原子のアルコキシルであり、

の構造を有するアミノシランと、

(c) 類型で 1 0 0 部の前記ポリウレタン 頂合体 当り 0. 2 ~ 1. 0 部の 硬化促進剤であって、

$$O - B - R^{g}$$
 $R^{g} - O - T i - O - B - R^{g}$
 $O - B - R^{g}$

Bは直接結合又は-SO,-であり、

 R^{8} は 3 ~ 2 0 炭素原子のヒドロカルビル 基であり、

 R^9 は - (R^{10} - N H) $_a$ - R^{10} - N H $_2$ (m は 0 ~ 4 の 整数) であり、

R 10 は 2 ~ 1 0 炭素原子の 2 価のヒドロカルビル基、 6 ~ 1 0 炭素原子の 2 価のヒドロカルビル基、 3 ~ 1 0 炭素原子の 2 価のシクロヒドロカルビル基より選択される

の構造を有する硬化促進剤と、

を含む水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、室温に於て硬化可能な有機重合体シーリング材組成物に係り、更に詳細にはチタンエステル硬化促進剤を含有する室温に於て硬化可能な一剤式の迅速硬化型有機重合体シーリング材組成物に係る。

従来の技術

シーリング材は未硬化状態に於ては注ぐことが

合体に加えて反応性を有する架橋削及び熱又は大 気中の水分の存在下に於て架橋反応を促進する硬 化触媒を含有している。一剤式のシーリング材は それが通常の温度及び水分の条件下にて適用され ると、反応して頑丈で柔軟なエラストマシールを 形成する。

これに対し二剤式のシーリング材組成物は別々に包装され適用の直前又は適用時に混合されることにより反応して半ば剛固なシーリング材ビードを形成する二つの反応成分を含んでいる。

 かかるシーリング材はポリシロキサン重合体及びポリウレタン重合体又はポリアクリレート重合体の如き他の重合体をベースとする組成物を含んでいる。更に現在のシーリング材組成物には種の化学的メカニズムにて硬化する一剤式の組成物及び二剤式の組成物がある。一剤式のシーリング材組成物は一般にエンドキャップされたベース重

宜に且容易に使用可能であるので、特に良好な保 管寿命及び迅速な硬化速度を有する一剤式のシー リング材組成物に対する需要が増大している。水 分にて硬化可能なシーリング材の硬化速度を向上 させるべく、従来より種々の硬化触媒が一剤式の シーリング材組成物に添加されている。下記の米 国特許にはポリウレタンをベースとし水分にて硬 化可能な一剂式のシーリング材組成物及び硬化触 媒が開示されており、特に米国特許第3,779. 794号には1,2,4-トリメチルピペラジン が記載されており、米国特許第3,979,34 4号にはジプチルジアセテートスズが記載されて おり、米国特許第4, 038, 239号にはスズ、 鉛、水銀、又は鉄の如き第四族の金属塩、有機ス ズ(IV)化合物及び有機鉛化合物、トリアルキ ルアミン、N-置換されたピペラジン、N,N^ - 置換されたピペラジン、ピリジンの如き有段で ミンが記載されており、米国特許第4,469。 831号には脂肪族又は芳香族カルポキシル酸、 トルエンスルホン酸が記載されており、米国特許

第4,707,515号には有機酸及び無機酸、 ナフテン酸スズ、オクタン酸スズ、ブチル酸スズ、 ジプチルジオクタン酸スズ、ジプチルジラウリル スズ、ジプチルジアセテートスズ、ステアリン酸 **鉄、オクタン酸鉛、有機アミンの如き有機酸の塩** 、が記載されている。

発明の概要

本発明によれば、水分の存在下に於ける室温に て迅速な硬化速度を有するポリウレタンをベース とする一剤式のシーリング材組成物は、ケイ素に て重合停止されたポリウレタン重合体と、重量で 100部のポリウレタン重合体当り約0.2~1. 0 部のアミノシラン架橋剤と、重量で100部の ポリウレタン重合体当り約0.2~1.0部のチ タンエステル硬化促進剤とを含んでいる。

シランにてエンドキャップされたポリウレタン 重合体は

3の整数である の構造を有している。

チタンエステル硬化促進剤は

$$O - B - R^{9}$$
 $R^{8} - O - T_{i} - O - B - R^{9}$
 $O - B - R^{9}$

· R ⁸ は 3 ~ 2 0 炭素原子のヒドロカルビル基 $rac{10}{10} = R^{10} = R^{10} = R^{10} = R^{10}$ NH, であり、mは〇~4の整数であり、R 10は2~10炭素原子の2価のヒドロカルビ ル基、6~10炭素原子の2価のヒドロカル 甚、3~10炭素原子の2価のシクロヒドロ カルビル基より選択される

の構造を有している。

またシーリング材組成物は顔料、チクソトロピ 一剤、充填材、酸性又は塩基性重合剤等の如く重 合体シーリング材組成物の構成成分として一般に 知られている他の成分を含んでいてよい。

これより本発明を更に一層詳細に説明する。

ここにRは1~6炭素原子の低級アルキル であり、Riは2価の炭化水素基、2価の炭 化水素エーテル基、 2 価の炭化水素アミノ基 よりなる群より選択された2価の架橋基であ り、基Aは-S-及び-NR²-(R²は水 **索又は1~6炭素原子のアルキルである)よ** り選択される

なる構造を有している。

アミノシランは

$$R^{6} - NH - (CH_{2})_{x}^{-1} - S_{i}^{1} - R^{5}$$

ここに x は 1 ~ 3 の 整数 で あり 、 R ³ 及び R⁴ は互いに同一又は異っていてよく、1~ 4 炭素原子のアルキルより選択され、茲R⁵ は1~4炭素原子のアルキル又は1~4炭素 原子のアルコキシルであり、 R ⁶ は水衆又は - (CH₂) NHR⁷ であり、R¹ は水素 又は- (CH₂)₂ NH₂ である。y及びz は互いに同一又は異る値であってよく、1~

本発明のシーリング材組成物は、ベースとして 約10,000~30,000範囲の平均分子 量を有するシランにてエンドキャツブされたポリ ウレタン重合体を含んでいる。かかるシランにて エンドキャップされたポリウレタン重合体は、一 分子当り少くとも二つの自由ヒドロキシル基を有 ここにBは直接結合又は-SO,-であり、「するポリエーテルポリオールを1分子当り少くと も二つのイソシアネート反応茲を有するイソシア ネート化合物と反応させることによる従来の重合 法により形成される。ポリエーテルポリオール及 びイソシアネート化合物は約8:1~約12:1 の重量比にて反応される。出発源料としてのポリ エーテルポリオールは約1000~5000の平 均分子量を有していることが好ましい。一つのか かる好ましい出発源料はアメリカ合衆国ニューヨ ーク州、ニューヨーク、パーク・アヴェニュー 2 70所在のUnion Carbide Corp. よりポリプロピ レングリコール2025として販売されているポ リプロピレングリコールである。

出発源料としてのイソシアネート化合物はかか

る用途に使用されることが当技術分野に於て知られている種々の材料より選定されてよいが、一つのかかる好ましい物質はトルエンジイソシアネートである。

シランにてエンドキャップされたポリウレタン 重合体は重量で100部のポリウレタン重合体当

索原子のアルコキシルであり、 R ⁶ は水 案 又は - (C H₂) _y N H R ⁷ である。 R 7 は水 素 又は - (C H₂) _z N H₂ であり、 y 及 び z は 互 い に 同 一 又 は 異 る 値 で あって よく、 1 ~ 3 の 整 数 で ある

の化学式を有する化合物より選択される。かかる目的に適した物質は前述のUnion Carbide Corp. より販売されているA1110、A1120、A 1130の如きアミノシランである。

本明細書に於て、「アルキル」なる用語は一つの水素原子を除去することにより分枝を有し或いは有しないアルカンより誘導された炭化水素残留物質を意味する。また「アルコキシル」なる用語は親分子の残りの部分に酸素エーテル結合を介して結合されたアルキル基を意味する。

本発明のシーリング材組成物は低量で100部のポリウレタン低合体当り約0.2~1.0部(好ましくは約0.2~0.8部)の下記の構造を有するチタン酸エステル硬化促進剤を含有している。

り 約 3 0 ~ 4 0 部 の カーボンブラックの 如 き 顔 料 と 混合 される。 近 量で 1 0 0 部 の ポリウレ タン 近 合体 当 り 約 0 . 2 5 ~ 0 . 7 5 部 の 少 量の チ ク ソトロピー 剤がシーリング 材 組 成 物 の 流 動性 を 調 整 するた めに 添 加 されて よい。 一つ の 典型的 な チ ク ソトロ ピー剤 は ア メ リ カ 合衆 国ニュージャー ジー 州、 ハイ ツ タ ウ ン 所 在 の NL Chealcals・Inc.より 販売されている Thixseal 1085 である。

追加のアミノシラン架構剤が重量で100部のポリウレタン重合体当り約0.2~1.0部(好ましくは0.4~0.8部)の量にてシーリング材和成物に添加される。使用されるアミノシランは

$$R^{6} - NH - (CH_{2})_{x} - Si - R^{5}_{0}$$

ここに x は 1 ~ 3 の 25 数 で あ り 、 R ³ 及 び R ⁴ は 互 い に 同 一 又 は 異 っ て い て よ く 、 1 ~ 4 炭 素 原 子 の ア ル キ ル よ り 選 択 さ れ る 。 基 R ⁵ は 1 ~ 4 炭 素 原 子 の ア ル キ ル 又 は 1 ~ 4 炭

$$O - B - R^{9}$$
 $R^{8} - O - T i - O - B - R^{9}$
 $O - B - R^{9}$

 のシクロヒドロカルビル」なる用語はシクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン等の炭素環式非芳香族炭化水素より二つの水素原子を除去することにより誘導された甚を意味する。

本発明のシーリング材組成物に使用されるに適したチタン酸エステルは米国特許第

制限するものではない。

例 1

米国特許第3.632.557号に記載された 種類のシランにてエンドキャップされたポリウレ タン低合体が以下の如く形成された。 レンジアミノ) エチルアトチタン (IV)、2. 2-ピス- (2-プロペノールアトメチル) ブタ ノールアト、トリス- (3-アミノ) フェニルア トチタン (IV) がある。

以下の例は当業者が本発明を実施することを可能にするためのものである。 即ちこれらの例は本発明を説明するためのものであり本発明の範囲を

A. Niax PPG 2025 ONE

2001.00g

(Union Carbide Corp. 製の分子量2000のポリエーテルポリオール)

Hylene (登録商標)

204.00g

(E.I.duPont de Nemours & Co. 製の80:20グレードのトルエンジイソシアネート

ジブチルジアセテートスズ

0.55g 0.45g

B. 無水トルエン

110.00g

D . MR 71. 1

水酢酸

C. 無水トルエン

81.00g

シラン A 1 1 1 0

68.30g

(Union Carbide Corp. 数の (ァーアミノプロピル)トリ

メトキシシラン

D. 無水トルエン

273.00g

例 2

掃引プレード及び高速分散器を備えた混合機に 例1の場合と同様に形成された101ポンド(4 5.91kg)のポリウレタン重合体組成物が装入

次いで混合物は15分間冷却され、減圧条件下にて脱ガスされ、無水条件下にて包装された。この材料は加速された保管条件(130下(54.4℃)にて3日間)に於て試験された結果良好な保管時の安定性を有することが認めめられた。この材料は無水条件下にて包装され、その特性が下記の如く試験され、チタンエステル硬化促進剤を含まない同様の材料と比較された。この試験の結果を下記の数1に示す。

641 3

第二のバッチの迅速に硬化する一剤式のシーリング材組成物が例 1 及び 2 の一般的な方法及び下記の比率の下記の成分を使用して形成された。この例に於ては、例 2 に於て硬化促進剤として使用された 2 ・ 2 ーピス(2 ープロペナルアトメチル))(LICA 97)の代りに、フィンアトチタン(1 V)(LICA 97)の代りに、フィンアト・トリス(2 ーエチレンジアミノ)

された。次いでその混合物に無水条件にて9ポン ド (4. 09 kg) の無水メタノールが添加され、 得られた混合物が約5~10分間撹拌された。次 いでこの混合物に対し0. 5ポンド (0. 2 3 kg) のシランA1120 (Union Carbide Corp. 製)、 O. 7ポンド (O. 32kg) のThixseai 1084 (NL Chemicals, Inc.製)、O. 6ポンド (O. 27kg)のDBTDA 酸化防止剤(American Cyanami de Co.製)、0.5ポンド(0.23kg)の2, 2 - ピス (2 - プロペナルアトメチル)プタナル アト、トリス (3-アミノ) -フェニルアトチタ ン (IV) (Kenrich Petrochemicals, Inc.製 L ICA 97) 、 0 . 1 1 ポンド (0 . 0 5 kg) のジブ チルジアセテートスズが添加された。次いで得ら れた混合物が20分間無水条件下にて撹拌された。 水分含有量が0.05vt%未満になるよう予め乾 燥された40ポンド(18.18kg)のカーボン ブラックが添加され、得られた混合物が140~ 150下(60~65.5℃) に加熱され、1時 間撹拌された。

- エチルアトチタン (IV) (Kenrich Petroche aicals. Inc.製 LICA 44) が使用された。

シランにてエンドキャップされた

ポリウレタンをベースとする近合体組成物ポリプロピレングリコール 2025806.6gアセト酸0.2gトルエンジイソシアネート84.1gシラン A111028.8gジブチルジアセテートスズ0.2gトルエン80.0g

一剤式シーリング剤組成物

ションにてエンドキャップされた 658.4g
ポリウレタン組成物 (上記)
酸化防止剤 A O 2 2 2 4 6 4.5g
Thixseal 1085 (チクソトロピー剤) 3.2g
ジブチルジアセテートスズ 0.6g
カーボンブラック 264.6g
ション A 1 1 1 1 0 3.9g
チタン酸エステル促進剤 2.9g

(Kenrich Petrochemicals.

Inc.製 LICA 44)

 $y \neq y = y$ 61.9g

この材料は無水条件下にて包装され、その特性 が以下の如く試験された。その結果を下記の表2 に示す。

例 4

例1及び2の一般的なプロセスと同一のプロセスを使用して重合体シーリング材組成物が形成された。この場合例2に於て使用された2、2-ビ

アミノベンゼン)スルファンアトー〇、ピスー(ドデシルベンゼン)スルファンアトー〇、2ープロバノールアトチタン(IV)(Kenrich Petrochemicals、Inc. 製 KR26S)が使用された。 得られた材料は後に説明する塗装された試験板及びセラミックのう上薬が塗られたガラス製の試験をびせラミックが対組成物は迅速に硬化し、50%ののシーリング材組成物は迅速に硬化し、50%のの相対湿度に於て3時間後に金属ー金属及びガラスー金属試験板上に於けるラップ剪断強さはそれぞれ68 psi(4.78kg/cd)、65 psi(4.57kg/cd)であった。

试验方法

例 2 の シーリング材のラップ剪断強さが試験され、チタン酸エステル硬化触媒を含有しない同様の材料と比較された。各場合に於て、二つの予めプライマー塗りされ塗装された 1 インチ× 0 . 3 2 インチ (2 . 5 4 cm × 0 . 8 1 cm) の領板を長さ1 インチ (2 . 5 4 cm) 、幅 0 . 2 5 インチ

ス(2-ブロペノールアトメチル)-ブタナルアト、トリス(3-アミノ)-フェニルアトチタン(1V)の代りに、チタンエステル硬化促進剤化合物として2.2-ピス-(2-ブロペノールアトメチル)ブタノールアト、トリス-(2-エチレンジアミノ)エチルアトチタン(IV)(Kenrich Petrochemicals、Inc. 製 KR 44)が使用された。

この材料は迅速な硬化速度を有し、室温及び50%の相対湿度の条件下にて3時間硬化した後に85 psi(5.98kg/cd)のラップ剪断強さを有していることが認められた。

例 5

例1及び2の一般的な方法を使用して水分にて 硬化可能な一剤式のシーリング材和成物が形成さ れた。但しこの場合2、2-ビス(2-ブロペノ ールアトメチル)-ブタナルアト、トリス(3-アミノ)-フェニルアトチタン(IV)の代りに、 チタン酸エステル硬化促進剤化合物として(4-

(O. 64 cm)、厚さ5/16インチ(O. 79 cm)のシーリング材ビードにて接合することにより数対の剪断強さ試験板が形成された。シーリング材ビードはシーリング材チューブにより試験板の1インチ(2. 54 cm)のエッジの一方に沿って適用された。次いで試験板はシーリング材ビードの厚さが約0. 25インチ(O. 64 cm)になるよう互いに押付けられた。

互いに接合される試験板に適用されたシーリング材ピードは室温及び50%の相対湿度の条件下にて3~72時間の時間に亘り硬化された。各場合に於て適当な硬化時間が経過した後、各シーリング材ピードの剪断強さが接合された試験板の面に平行な方向に試験板を引張ることによりInstron 試験機上にて試験された。これらの試験の結果を下記の表1に示す。

例2のシーリング材組成物の剪断強さ及び特性

表 1

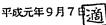
	チタンを含有する	チタンを含有しない
	シーリング材組成物 (本発明)	シーリング材組成物
3時間後のラップ剪断強さ	61 psi (4.29kg/cm²)	11 psi (0. 77kg/cm²)
24時間後のラップ剪断強さ	530 psi (37. 3kg/cď)	350 psi (24. 6kg/cm²)
48時間後のラップ剪断強さ	681 psi (47. 9kg/cd)	595 psi (37. 4kg/cd)
72時間後のラップ剪断強さ	975 psi (68. 6kg/cd)	955 psi (67. 1kg/cd)
粘性	37 sec.	4 2 sec.
引張り強さ	1100 psi (77. 3kg/cd)	1100 psi (77. 3kg/cm²)
伸び	250%	250%
硬さ(ショアA)	60	60
くずれ	なし	なし

例3のシーリング材組成物の剪断強さ及び特性

	チタンを含有する	チタンを含有しない
特 性	シーリング材組成物 (本発明)	シーリング材組成物
3時間後のラップ剪断強さ	97 psi (6.82kg/cd)	10 psi (0. 703kg/cď)
24時間後のラップ剪断強さ	580 psi (40. 8kg/cd)	400 psi (28. 1kg/cd)
48時間後のラップ剪断強さ	610 psi (42. 9kg/cd)	630 psi (44. 3kg/cd)
7日後のラップ剪断強さ	1010 psi (71. 0kg/cm²)	992 psi (69. 7kg/cd)
粘性	4 3 sec.	4 1 sec.
引張り強さ	999 psi (70. 2kg/cd)	1030 psi (72. 4kg/cd)
伸び	270%	241%
硬さ(ショアA)	60	60
くずれ	なし	なし

(自 発)

手統補正普



以上に於ては本発明を幾つかの例について詳細 に説明したが、本発明はこれらの例に限定される ものではなく、本発明の範囲内にて他の種々の実 施例が可能であることは当業者にとって明らかで あろう。

特許出願人 代 理 人

する。 (3箇所)

パスフ・コーポレイション

1. 事件の表示 平成1年特許願第202265号

叔

2. 発明の名称

特許庁長官

水分にて硬化可能な一利式シーリング材組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、 プロード・ストリート 1255

バスフ・コーポレイション 名 称

4. 代理人

〒104 東京都中央区新川1丁目5番19号 尼所

茅場町長岡ピル3階 電話551-4171

(7121) 弁理士 明 石 昌 敦 🖁 氏 名



5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容 別紙の通り

